

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 9月12日

出願番号 Application Number: 特願 2003-321449

[ST. 10/C]: [JP 2003-321449]

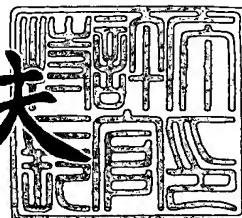
出願人 Applicant(s): キヤノン株式会社

Docket. 03500.017555
Inventor. Yoichi Takada, et al.
Appln. 10/662,282
Filed 9/16/2003
GPU 2853

2003年10月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
 【整理番号】 257063
 【提出日】 平成15年 9月12日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C09D 11/00
 B41J 02/01
 B41J 02/04
 B41M 05/00

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 今井 貴志

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 仁藤 康弘

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 高田 陽一

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 褐田 慎一

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 朝木 則泰

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 辻村 政史

【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 【氏名】 三品 伸也

【特許出願人】
 【識別番号】 000001007
 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】
 【識別番号】 100077698
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】
 【識別番号】 100098707
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 近藤 利英子

【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-270741
 【出願日】 平成14年 9月17日

【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010135
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9703883

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられる反応液であって、上記インクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液において、該反応液は、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含み、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする反応液。

【請求項2】

多価金属イオンの含有量が、反応液全量に対して、質量基準で 0.01% 以上 10% 以下である請求項1に記載の反応液。

【請求項3】

反応液のpHが、2以上7以下である請求項1又は2に記載の反応液。

【請求項4】

色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと、該インクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液と、を具備している、インクと反応液とのセットにおいて、上記反応液が、少なくとも多価金属とノニオン性高分子を含む反応液であって、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とするセット。

【請求項5】

色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクを吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ、該インクカートリッジから該記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給手段及び該インクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液を供給する手段を具備するインクジェット記録装置において、上記反応液が、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含む反応液であって、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項6】

多価金属イオンの含有量が、反応液全量に対して、質量基準で 0.01% 以上 10% 以下である請求項5に記載のインクジェット記録装置。

【請求項7】

反応液のpHが、2以上7以下である請求項5又は6に記載のインクジェット記録装置。

【請求項8】

反応液のpHがインクのpHよりも低い請求項5～7の何れか1項に記載のインクジェット記録装置。

【請求項9】

反応液の粘度がインクの粘度よりも高い請求項5～8の何れか1項に記載のインクジェット記録装置。

【請求項10】

更に、反応液を記録媒体に塗布する塗布ローラーを有する請求項5～9の何れか1項に記載のインクジェット記録装置。

【請求項11】

塗布ローラーによって塗布される反応液の記録媒体への塗布量が 0.5 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下である請求項10に記載のインクジェット記録装置。

【請求項12】

色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液を記録媒体に付与する工程、及び上記インクをインクジェット法で該記録媒体に付与する工程、とを有する画像記録方法において、

上記反応液が、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含む反応液であって、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする画像記録方法。

【請求項13】

多価金属イオンの含有量が、反応液全量に対して、質量基準で 0.01% 以上 10% 以下である請求項12に記載の画像記録方法。

【請求項14】

反応液のpHが、2以上7以下である請求項12又は13に記載の画像記録方法。

【請求項15】

反応液のpHがインクのpHよりも低い請求項12～14の何れか1項に記載の画像記録方法。

【請求項16】

反応液の粘度がインクの粘度よりも高い請求項12～15の何れか1項に記載の画像記録方法。

【請求項17】

反応液の記録媒体への付与を塗布ローラーによって行う請求項12～16の何れか1項に記載の画像記録方法。

【請求項18】

反応液の記録媒体への塗布量が 0.5 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下である請求項17に記載の画像記録方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】反応液、反応液とインクとのセット、インクジェット記録装置及び画像記録方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応液、該反応液とインクとのセット、インクジェット記録装置及び画像記録方法に関し、特に、ローラーコーティング法により記録媒体に反応液を付与して、反応液とインクとを併用して印字を行う場合に好適な反応液、該反応液とインクとのセット、それを用いたインクジェット記録装置及び画像記録方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有するインクジェット記録は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。該印刷方法において、高品位のカラー画像を形成する手段として、これまでに、塩との作用により増粘又は凝集するブラックインクと、その塩を含有するカラーアイントとを組み合わせて使用することにより、画像濃度が高く且つカラーブリードがない高品位のカラー画像を得るという技術手段が開示されている（特許文献1参照）。かかる技術では、塩を含有する第1の液と、インク組成物との2液を印字することで、良好な画像を得ることを可能としている。

【0003】

その他にも、インクと、他の液体組成物との2液を用いて画像を形成する各種の提案がなされている（特許文献2、特許文献3参照）。更に、多価金属塩とノニオン性樹脂を用いることにより、多価金属塩を含有する溶液の粘度を上げ、紙の表面に色材を定着させることについての提案もなされている（特許文献4参照）。

【0004】

本発明者らは、上記多価金属イオンを含有する液体組成物と、インクとのセットについて種々の検討を行った。その結果、上記した従来技術に開示されているような記録方法で印字を行うことにより、画像濃度が高く且つカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られることが可能となった。しかし、上記した技術においては、インクと液体組成物との反応性が高いが故の新たな課題があることを認識するに至った。

【0005】

即ち、反応性が高いが故、液体組成物とインク組成物が接触した時点（瞬間～ほぼ数百msec）でほぼ反応が終了してしまい、その結果、液体組成物と反応した色材成分は記録媒体の上部に残る状態となる。このような状態であると、無論、記録箇所を擦ると削れてしまい、両面記録時の弊害等になりかねない。この問題に対し検討した結果、特許文献4に開示されているような多価金属を含有する溶液にノニオン性樹脂を添加することで、紙の表面に色材を定着させることができるようになり、又、記録箇所の擦りに対する効果も確認された。

【0006】

ところが、この多価金属とノニオン性樹脂を含有する溶液の普通紙への付与を、ローラーコーティング法により行った場合には、紙面上への浸透性が低いために均一に付与することが難しく、その結果として、記録画像の濃度ムラが生じる場合があった。この問題を解決し記録画像の濃度ムラをなくすためには、付与する液体組成物の量を増大させる、或いは、塗布する際のローラーの圧力を調整し、塗布圧を増大させる、等の手段が容易に考えられる。

【0007】

しかしながら、多量の溶液を付与した場合には、印字物の乾燥時間が遅くなり、記録箇所を擦ると汚れてしまう（定着性が遅くなる）ばかりか、記録媒体に多量の液体が付与されると紙表面にシワが発生する等の、記録以前の問題が発生するため、好ましい方法ではない。又、ローラーの圧力を調整し塗布圧を増大させる場合には、厚さの異なる複数の普

通紙に対応させる必要があり、このためには装置が複雑になるという問題が発生し、前述の手段と同様好ましい方法ではない。

【0008】

- 【特許文献1】特開平6-106735号公報
- 【特許文献2】特開平9-207424号公報
- 【特許文献3】特開2000-37942号公報
- 【特許文献4】特開2000-94825号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、記録装置を複雑化することなく、ローラーコーティング法によって液体組成物（反応液）を普通紙に付与し、これによって、画像濃度が高く、且つ画像濃度ムラ及びカラーブリードがない高品位のカラー画像が形成され、しかも記録箇所を擦っても削れることのない定着性に優れた画像を提供し得る、反応液、反応液とインクとのセット、インクジェット記録装置及び画像記録方法を提供することにある。

【0010】

本発明者らは、上記目的に鑑みて検討を重ねた結果、画像濃度が高く、且つ画像濃度ムラ及びカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られ、記録箇所を擦っても削れることのないようにするために、多価金属とノニオン性樹脂を含有する溶液（反応液）をインクと併用して画像形成することが有効であり、しかも、記録装置を複雑化することなく、該溶液の特性を、ローラーコーティング法によって紙面上に一定量で均一に付与することができるものとすれば、上記の目的が達成できるとの結論に至った。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられる反応液であって、上記インクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液において、該反応液は、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含み、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする反応液である。

【0012】

又、本発明は、色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと、該インクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液と、を具備している、インクと反応液とのセットにおいて、上記反応液が、少なくとも多価金属とノニオン性高分子を含む反応液であって、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とするセットである。

【0013】

又、本発明は、色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクを吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ、該インクカートリッジから該記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給手段及び該インクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液を供給する手段を具備するインクジェット記録装置において、上記反応液が、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含む反応液であって、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とするインクジェット記録装置である。

【0014】

又、本発明は、色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと接触することによって該インク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液を記録媒体に付与する工程、及び上記インクをインクジェット法で該記録媒体に付与する工程、とを有する画像記録方法において、上記反応液が、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含む反応液であって、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする画像記録方法である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、特に、ローラーコーティング法によって画像形成に有効な反応液を紙面上に均一に特定量で付与することが可能となり、この結果、画像濃度が高く、且つ塗りムラやカラーブリードがない高品位のカラー画像であって、しかも記録箇所を擦っても削れることのない優れた画像が得られる、反応液、反応液とインクとのセット、インクジェット記録装置及び画像記録方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明にかかる反応液は、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含んでなり、該反応液のブリストウ法における K_a 値が、 $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が、 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする。以下、本発明にかかる反応液の各構成について説明する。

【0017】

【反応液】

本発明にかかる反応液は、色材を溶解状態若しくは分散状態で含んでいるインクと共に画像記録に用いられるものであって、該インク中の色材の溶解状態又は分散状態を不安定化させる機能を有する。本発明でいうインク中の色材の溶解状態又は分散状態の不安定化とは、インクと反応液が混ざりあった際に、当該混合物において、色材の凝集やゲル化といった状態が引き起こされることを指す（以降「インクの不安定化」と表現する場合がある）。本発明においては、反応液中に含有させるインクを不安定化させるための物質として、多価金属イオンを用いる。

【0018】

又、本発明では、耐擦過能を上げる目的で、色材凝集物と紙等の記録媒体面との結着性及び色材凝集物同士の結着性を上げるバインダー樹脂としてノニオン性高分子を用いる。

【0019】

更に、本発明においては、反応液の K_a 値及び粘度の値を上述した特定の範囲内とするが、かかる構成とすることによって、画像濃度が高く、且つ画像濃度ムラやカラーブリードがない高品位のカラー画像を得ることができるだけでなく、記録箇所を擦っても削れにくい記録画像を得ることが可能となる。即ち、反応液の K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 未満の場合には、記録媒体上に反応液が均一に塗布されず画像濃度ムラが生じてしまう。一方、 K_a 値が $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ を超えると、反応液中の多価金属イオンが紙面中に浸透しすぎてしまうため、高濃度及び高品位の画像を得ることができず、本発明の効果が発揮されない。より好ましい反応液の K_a 値の範囲は、 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下である。

【0020】

又、反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満の場合には、記録媒体上に充分な液量の反応液を塗布することができず濃度ムラが生じてしまう。 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超える場合は、記録媒体上に過剰な液量が塗布されやすく、たとえ、塗布量を抑えるように塗布条件を調整したとしても均一に塗布することが困難であり、画像を擦ると塗布量が多い部位に特に削れが生じてしまう。より好ましい反応液の粘度は $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0021】

本発明において用いる K_a 値は、液体の記録媒体への浸透性を表わす尺度として利用でき、プリストウ法によって求められる。即ち、液体の浸透性を 1m^2 当たりの液量 V で表わすと、液滴を吐出してから所定時間 t が経過した後における、液体の記録媒体への浸透量 V ($\text{mL}/\text{m}^2 = \mu\text{m}$) は、下記に示すプリストウの式によって示される。

$$V = V_r + K_a (t - t_w)^{1/2}$$

ここで、液滴が記録媒体表面に付着した直後には、液体は、記録媒体表面の凹凸部分（記録媒体の表面の粗さの部分）において吸収されるのが殆どで、記録媒体内部へは殆ど浸透していない。その間の時間がコンタクトタイム (t_w) であり、コンタクトタイムに記録媒体の凹凸部に吸収された液量が V_r である。そして、液滴が付着した後、コンタクトタイムを超えると、該コンタクトタイムを超えた時間、即ち、 $(t - t_w)$ の $1/2$ 乗べきに比例した分だけ記録媒体への浸透量が増加する。 K_a は、この増加分の比例係数であり、浸透速度に応じた値を示す。そして、 K_a 値は、プリストウ法による液体の動的浸透性試験装置（例えば、商品名：動的浸透性試験装置S；東洋精機製作所製）等を用いて測定可能である。

【0022】

尚、本発明におけるプリストウ法による反応液の K_a 値は、普通紙〔例えば、キヤノン（株）製の、電子写真方式を用いた複写機やページプリンタ（レーザビームプリンタ）やインクジェット記録方式を用いたプリンタ用として用いられるPB紙や、電子写真方式を用いた複写機用の紙であるPPC用紙等〕を記録媒体として用いて測定した値である。又、測定環境としては、通常のオフィス環境、例えば、温度 $20\sim25^\circ\text{C}$ 、湿度 $40\sim60\%$ を想定している。又、本発明における反応液の粘度は、 25°C 環境下、常法によって測定することができる。

【0023】

(多価金属イオン)

本発明にかかる反応液に用いることのできる好ましい多価金属イオンとしては、具体的には、例えば、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} 等の2価の金属イオンや、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 及び Y^{3+} 等の3価の金属イオンが挙げられるがこれに限定されるものではない。これら多価金属イオンを反応液中に含有させるためには、多価金属の塩を用いる。塩とは、上記に挙げたような多価金属イオンと、これらのイオンに結合する陰イオンとから構成される金属塩のことであるが、水に可溶なものであることを要する。塩を形成するための好ましい陰イオンとしては、例えば、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 及び HCOO^- 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0024】

本発明においては、反応性や着色性、更には取り扱いの容易さ等の点から、多価金属イオンとしては、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Al^{3+} 及び Y^{3+} が特に好ましく、更には、 Ca^{2+} が好ましい。又、陰イオンとしては、溶解性等の点から、 NO_3^- が特に好ましい。

【0025】

本発明における多価金属塩の反応液中における含有量は、本発明にかかる効果を考慮すると、反応液の全量に対して、質量基準で $0.01\sim20\%$ とすることが好ましい。インクを不安定化させる機能を充分に發揮し得るものとするためには、反応液に対して 0.01% 以上の多価金属イオンを含有させることが好ましい。一方、反応液中に多価金属塩を 20% を超えて含有させることも可能であるが、インクを不安定化させる機能の著しい増大は望めない、等の理由で、あまり好ましくない。多価金属イオンの含有量としては、反応液の全量に対して、質量基準で $0.01\%以上10\%$ 以下であることが好ましい。

【0026】

(バインダー樹脂)

本発明にかかる反応液には、バインダー樹脂としてインクと反応に関与しないノニオン性高分子を添加するが、水溶性高分子を用いることが好ましい。本発明において

使用できる好ましいノニオン性高分子の具体例としては、ポリアクリルアマイト、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されないのはいうまでもない。但し、これらの中では、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0027】

又、本発明においては、反応液の基本性能が維持できる範囲で、これらのノニオン性高分子にアニオンユニット若しくはカチオンユニットを加えた樹脂を用いても構わない。更に、上述した樹脂は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルジョンのような分散体であってもかまわない。上記に挙げたようなノニオン性高分子の好ましい添加量は、反応液全量に対して、質量基準で、0.01～20%とすることが好ましい。

【0028】

(水性媒体)

本発明にかかる反応液は、上記した成分を水溶性媒体に溶解或いは分散してなるが、通常は水、或いは水と水溶性有機溶媒との混合溶媒が用いられる。水溶性有機溶媒としては、液体組成物である反応液の乾燥防止効果を有するものが特に好ましい。具体的には例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；1,2-ヘキサンジオール等のアルキレンジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の多価アルコール；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶媒は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。又、水としては脱イオン水を使用することが望ましい。

【0029】

本発明にかかる反応液中に含有される水溶性有機溶媒の含有量は特に限定されないが、反応液全質量に対して、好ましくは3～50質量%の範囲が好適である。又、反応液に含有される水の含有量は、反応液全質量に対して、好ましくは50～95質量%の範囲である。

【0030】

更に上記の成分の他に必要に応じて所望の物性値を持つ反応液するために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤等を添加することができる。例えば、アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物の非イオン性界面活性剤を添加することにより浸透性は高くなり、Ka値を調整する成分として好ましく用いることができる。

【0031】

又、本発明においては、反応液のpHを2以上7以下、より好ましくは3以上6以下の範囲に保持することが好ましい。この範囲内であれば、多価金属イオンを反応液中に、より安定して存在させることができる。この結果、反応液の反応性を十分に確保できる。更に、本発明にかかる反応液はインクと併用されるものであるが、反応液のpHの方がインクのpHよりも低くなるように調整することが好ましい。このようにすれば、記録媒体上

においてインクと反応液との反応がより効果的に起こりやすくなり、印字物のベタ均一性や裏抜け性等の観点からより好ましい。尚、本発明における反応液やインクのpHは、25℃環境下、常法によって測定することができる。

【0032】

以上のような構成を有する本発明にかかる反応液は、画像を形成する際にインクと併用されるものであるので、色材を含有せず、画像への影響を考慮すると可視域に吸収を示さない無色のものであることが好ましい。しかし、必ずしもこれに限定されるものではなく、可視域に吸収を示すものであっても、実際の画像に影響を与えない程度であれば、可視域に吸収を示す淡色のものであってもかまわない。

【0033】

【インク】

上記したような構成を有する本発明にかかる反応液は、少なくとも一種類の、色材を溶解状態又は分散状態で含んでいるインクと共に画像を形成する際に用いられる。特に、本発明にかかる反応液は、色材がイオン性基によって水性媒体に分散又は溶解させられているインクと組み合わせて記録に用いることで、インクジェット記録画像を形成した場合に、先に述べた好ましい効果が得られる。かかるインクに用いることのできる色材としては、顔料（マイクロカプセル化顔料更には着色樹脂等も本願中では顔料の範疇とする）が挙げられる。以下、インクを構成する、顔料及び水性媒体等の成分について詳述する。

【0034】

（顔料）

本発明で用いることのできる顔料としては、例えば、下記に説明するカーボンブラックや有機顔料等が挙げられる。

＜カーボンブラック＞

本発明で使用し得るカーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料で、例えば、レイヴァン（Raven）7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255（以上コロンビア社製）、ブラックパールズ（Black Pearls）L、リーガル（Regal）400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル（Mogul）L、モナク（Monarch）700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン（Valcan）XC-72R（以上キャボット社製）、カラーブラック（Color Black）FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリントックス（Printex）35、プリントックスU、プリントックスV、プリントックス140U、プリントックス140V、スペシャルブラック（Special Black）6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4（以上デグッサ社製）、No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）等を使用することができる。しかし、これらに限定されるものではなく、従来公知のカーボンブラックを使用することが可能である。又、マグнетイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を黒色顔料として用いてもよい。

【0035】

＜有機顔料＞

本発明で使用し得る有機顔料としては、例えば、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラゾロンレッド等の不溶性アゾ顔料、リトルレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2B等の溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーン等の建染染料からの誘導体

、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系顔料、ベンズイミダゾロンエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッド等のイミダゾロン系顔料、ピラヌスロンレッド、ピラヌスロンオレンジ等のピラヌスロン系顔料、インジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、チオインジゴ系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチエンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等、その他の顔料が例示できる。

【0036】

又、本発明で使用し得る有機顔料をカラーインデックス（C. I.）ナンバーにて示すと、C. I. ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、137、138、147、148、151、153、154、166、168、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー15、15:3、15:1、15:4、15:6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン7、36、C. I. ピグメントブラウン23、25、26等が例示できる。勿論、上記以外でも従来公知の有機顔料が使用可能である。

【0037】

<分散剤>

インクの色材に、上記したカーボンブラックや有機顔料を用いる場合には、分散剤を併用することが好ましい。分散剤としては、アニオン性基の作用によって上記の顔料を水性媒体に安定に分散させることのできるものが好適である。分散剤の具体例は、例えば、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸ーマレイン酸ハーフエステル共重合体或いはこれらの塩等が含まれる。

【0038】

又、これらの分散剤は、重量平均分子量が1,000～30,000の範囲のものが好ましく、特には3,000～15,000の範囲のものが好ましい。又、分散剤の酸価としては、インクの吐出安定性や保存安定性といったインクとしての信頼性と、インクと反応液との反応性の両立の観点から、300mg KOH/g以下であることが好ましい。より好ましくは100mg KOH/g以上300mg KOH/g以下である。又、分散剤の添加量としては、インク中の色材の割合に対して0.1倍以上3.0倍以下であることが、酸価と同様の理由で好ましく、更には、0.2倍以上2倍以下であることがより好ましい。インクの信頼性の観点で分散剤の酸価を高めたり、或いは添加量を増やしたりすることにより、反応液に対してのインクの安定性も増す傾向がある。その場合には反応液中の多価金属イオン量を増やすことで十分な画像性能が得られるが、反応液のpHが低下しやすくなる傾向であるため、緩衝作用を示す物質の量も必要に応じて多くすることが好ましい。

【0039】

<自己分散型顔料>

本発明では、色材として、顔料表面にイオン性基（アニオン性基）を結合させることによって得られる、上記したような分散剤を使用することなく水性媒体に分散することができる顔料、所謂、自己分散型顔料を用いることもできる。このような顔料の一例として、

例えば、自己分散型カーボンブラックを挙げることができる。自己分散型カーボンブラックとしては、例えば、アニオン性基がカーボンブラック表面に結合したもの（アニオン性CB）が挙げられる。以下、カーボンブラックを例にとって説明する。

【0040】

<アニオン性CB>

アニオン性カーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に、例えば、 $-COO$ (M_2)、 $-SO_3$ (M_2)、 $-PO_3H$ (M_2)、 $-PO_3(M_2)_2$ から選ばれる少なくとも1つのアニオン性基を結合させたものが挙げられる。上記式中、 M_2 は、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。これらの中でも特に、 $-COO$ (M_2) や $-SO_3$ (M_2) をカーボンブラック表面に結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンブラックは、インク中の分散性が良好なため、本発明に特に好適に用い得る。

【0041】

ところで、上記親水性基中「 M_2 」として表したものうち、アルカリ金属の具体例としては、例えば、Li、Na、K、Rb及びCs等が挙げられる。又、有機アンモニウムの具体例としては、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メタノールアンモニウム、ジメタノールアンモニウム、トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0042】

これらの「 M_2 」を、アンモニウム或いは有機アンモニウムとした自己分散型カーボンブラックを含むインクを用いた場合には、記録画像の耐水性をより向上させることができ、この点において特に好適である。これは当該インクが記録媒体上に付与されると、アンモニウムが分解し、アンモニアが蒸発する影響によるものと考えられる。ここで「 M_2 」をアンモニウムとした自己分散型カーボンブラックとしては、例えば、「 M_2 」がアルカリ金属である自己分散型カーボンブラックをイオン交換法を用いて「 M_2 」をアンモニウムに置換する方法や、酸を加えてH型とした後に水酸化アンモニウムを添加して「 M_2 」をアンモニウムにする方法等によって得ることができる。

【0043】

アニオン性に帶電している自己分散型カーボンブラックの製造方法としては、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。例えば、この方法によってカーボンブラック表面に $-COONa$ 基を化学結合させることができる。

【0044】

ところで、上記したような種々の親水性基は、カーボンブラックの表面に直接結合させてもよい。或いは他の原子団をカーボンブラック表面と該親水性基との間に介在させ、該親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させてもよい。ここで他の原子団の具体例としては、例えば、炭素原子数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここで、フェニレン基及びナフチレン基の置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。又、他の原子団と親水性基の組み合わせの具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COO(M_2)$ 、 $-Ph-SO_3(M_2)$ 、 $-Ph-COO(M_2)$ 等（但し、Phはフェニル基を表す）が挙げられる。

【0045】

本発明においては、上記した自己分散型カーボンブラックの中から2種若しくはそれ以上を適宜選択して、インクの色材に用いてもよい。又、インク中の自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全量に対して、質量基準で、0.1～15%、特には1～10%の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることで、自己分散型カーボンブラックは、インク中に含有された場合に、十分な分散状態を維持することができる。更に、インクの色調の調製等を目的として、自己分散型カーボンブラックに加えて染料を色材として添加してもよい。

【0046】

<着色微粒子／マイクロカプセル化顔料>

本発明に用いるインクの色材としては、上記したものの他に、ポリマー等でマイクロカプセル化した顔料や、樹脂粒子の周囲を色材で被覆した着色微粒子等も用いることができる。マイクロカプセル化顔料に関しては、本来的に水性媒体に対する分散性を有するものであり、分散剤は不要であるが、分散安定性を高めるためには、上記したような分散剤を更にインク中に共存させてもよい。又、着色微粒子をインクの色材として用いる場合には、上記したアニオン系分散剤等を用いることが好ましい。

【0047】

インク中における上記したような色材の含有量は、インクジェット記録に用いるもの場合には優れたインクジェット吐出特性を備え、又、所望の色調や濃度を有するように適宜に選択すればよい。目安としては、例えば、インク全質量に対して、質量基準で、1～50%の範囲が好ましい。

【0048】

(水性媒体)

上記したような顔料を分散させる水性媒体は、特に限定されるものでなく、反応液に用いる水性媒体として前記に列挙したものと同様のものを用いることができる。又、該カラーインクをインクジェット法（例えば、バブルジェット（登録商標）法等）で記録媒体に付着せしめる際に使用する場合には、優れたインクジェット吐出特性を有するように、インク所望の粘度、表面張力を有するように調製することが好ましい。本発明で使用するインクに用いられる水性媒体の例としては、例えば、水、或いは水と水溶性有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶媒としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましい。

【0049】

インクに用いることのできる水溶性有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール等のポリアルキレンギリコール類；エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ブチレンギリコール、トリエチレンギリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレンギリコール、ジエチレンギリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレンギリコール類；ポリエチレンギリコールモノメチルエーテルアセテート等の低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；エチレンギリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレンギリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレンギリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の多価アルコール；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶媒は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。又、水としては脱イオン水を使用することが好ましい。

【0050】

本発明で使用するインク中に含有される水溶性有機溶媒の含有量は特に限定されないが、インク全量に対して、質量基準で、好ましくは3～50%の範囲が好適である。又、インクに含有される水の含有量は、インク全量に対して、質量基準で、50～95%の範囲とすることが好ましい。更に、上記の成分の他に、必要に応じて保湿剤を添加することは勿論、所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤等を添加しても構わない。

【0051】

[セット]

上記で説明したインクと、前記で説明した本発明にかかる反応液とを独立に具備する本

発明のセットを構成する場合に用いるインクの色味は特に限定されず、例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルー及びブラックから選ばれる1つの色調を示すインクであればよい。具体的には、所望の色調のインクとなるように適宜前記した色材の中から選択して用いることができる。又、セットを構成する場合に反応液と組み合わせるインクは、1種類に限定されるものでなく、例えば、異なる色のインクを2つ以上組み合わせて多色画像の形成に適したセットとするのも好ましい態様である。尚、この場合は、2つ以上のインクのうち、少なくとも1つのインクが反応液と反応する形態であればよい。

【0052】

例えば、水性媒体に色材がイオン性基の作用によって分散させられているインクであれば、他のインクが染料を色材として含むインクとしてもよく、勿論、全てのインクを水性媒体に色材がイオン性基の作用によって分散させられているインクとしてもよい。このような構成を有する本発明のセットを用いれば、多色画像をインクジェット装置で形成する場合に問題とされる、異なる色調のインクが記録媒体上で隣接して付与されたときのブリーディングを抑えることができる。

【0053】

より具体的には下記のようなセットとすることが好ましい。インクジェット多色画像において問題とされるブリーディングは、黒色インクと他のカラーインク（例えば、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、レッドインク、グリーンインク及びブルーインクから選ばれる少なくとも1つのインク）との間が特に顕著になり易いことが知られている。従って、本発明にかかる反応液によって不安定化させるインクとしては、例えば、水性媒体にイオン性基の作用によって顔料を分散させた黒色インクが好ましい。そして他のカラーインクについては、染料を水性媒体に溶解したインクであってもよい。勿論、他の全てのインクを、上記の黒色インクと同様に、色材をイオン性基の作用によって水性媒体に分散させたインクとして、本発明の反応液によって不安定化される性質のものとしてもよい。

【0054】

[記録方法、装置]

本発明にかかる反応液は、該反応液によって不安定化するインクと組み合わされて画像形成に用いられるが、その際の記録方法としては、少なくともインクによる記録をインクジェット記録方式で行う記録方法を用いることが好適である。本発明にかかる記録方法は、反応液を記録媒体の少なくともインクが付与される領域に付与する工程と、インクを記録媒体にインクジェット方式で付与する工程とを有する画像記録方法である。この場合に、本発明にかかる反応液を用いているため、該反応液によってインクが記録媒体上で凝集或いはゲル化し、特に、カラーブリードを生じることがなく、擦過性にも優れる、高濃度で高発色の高品位画像が安定に得られる。

【0055】

本発明にかかる反応液の記録媒体への付与方法については、インクと同様にインクジェット記録方式を用いる方法であってもよいが、特に、ローラー等で記録媒体に塗布した場合に、本発明の反応液を用いることによる優れた効果が得られる。ローラー等による塗布方法は、インクジェット記録方式の場合と異なり反応液の吐出性等を考慮する必要がないが、一方で、ローラー等による塗布は、吐出による塗布に比較して、記録媒体に均一に塗布することが困難である。これに対して、本発明にかかる反応液は、その浸透性及び粘度が好適な状態に保たれているため、塗布条件によらず、簡易的に均一且つ調整された塗布量の反応液が記録媒体に塗布される。

【0056】

本発明にかかるセットを用いて画像を形成する場合における記録媒体に対する反応液の付与量は、反応液中の多価金属イオン種やその量、或いはそれと反応させるインクによって適宜調整することができるが、 $0.5\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{ g}/\text{m}^2$ 以下にすることが、得られる記録物の画像のベタ均一性や定着性等の観点で好ましい。更に好ましくは $2\text{ g}/\text{m}^2$

を超えて 5 g/m^2 以下である。

【0057】

(インクジェット記録装置)

図1は、本発明にかかるインクジェット記録装置の一例を示すものである。この画像形成装置は、シリアル型のインクジェット記録方式を採用するもので、記録ヘッド1と、給紙カセット16と、記録紙の搬送方向と直交する方向へ記録ヘッドを往復移動させるための駆動手段と、これらの構成要素の駆動を制御する制御手段とを有する。そして、上記給紙カセット16は、記録媒体（以下、記録紙ともいう）19を給紙するための給紙トレイ17と、先に説明した本発明にかかる反応液を塗布するための塗布手段とが一体形成されており、給紙トレイ17から給紙された記録紙19に、該反応液が、均一且つ調整された塗布量で塗布される構造となっている。反応液塗布手段については後述する。

【0058】

記録ヘッド1は、インク吐出口が形成された面をプラテン11側に配向するようにしてキャリッジ2に搭載されている。図示しないが、記録ヘッド1は、上記インク吐出口と、インク液を加熱するための複数の電気熱変換体（例えば、発熱抵抗素子）と、これを支持する基板を有する。尚、記録ヘッド1はその上部のキャリッジ内にインクカートリッジを搭載している。

【0059】

キャリッジ2は、記録ヘッド1を搭載し、且つ記録紙19の幅方向に沿って平行に延びる2本のガイド軸9に沿って往復移動することができる。又、記録ヘッド1は、このキャリッジ2の往復移動と同期して駆動し、インク液滴を記録紙19に吐出して画像を形成する。

【0060】

給紙カセット16は、画像形成装置本体から着脱することができる。記録紙19は、この給紙カセット16内の給紙トレイ17上に積載収納される。給紙時において、給紙トレイ17を上方向に押圧するスプリング18により最上位のシートが給紙ローラー10に圧接される。この給紙ローラー10は、断面形状が概略半月形のローラーであり、図示しないモーターによって駆動回転し、不図示の分離爪により最上位のシート（記録紙19）のみを給紙する。

【0061】

分離給紙された記録紙19は、大径の中間ローラー12と、それに圧接している小径の塗布ローラー6とによって、給紙カセット16の搬送面16Aとペーパーガイド27の搬送面27Aとに沿って搬送される。これらの搬送面は、中間ローラー12と同心的な円弧を描くようにして湾曲した面からなる。従って、記録紙19は、これらの搬送面16A及び27Aを通過することによって、その搬送方向を逆転する。即ち、記録紙19の印字がなされる面は、給紙トレイ17から搬送されて中間ローラー12に達するまでは、下方向を向いているが、記録ヘッド1に対向する時点では、上方向（記録ヘッド側）を向く。従って、記録紙の印字面は、常に画像形成装置の外側方向に向いている。

【0062】

図1に示した装置では、反応液塗布手段は、先に述べたように給紙カセット16内に設けられているが、これについて説明する。かかる反応液塗布手段は、反応液15を供給するための補充タンク22と、該タンク22に周面の一部を浸した状態で回転自在に支持された供給ローラー13と、該供給ローラー13と平行となるようにして配置され、且つ供給ローラー13と接触し、同一方向へ回転する塗布ローラー6とを有する。そして、該塗布ローラー6は、記録紙19を搬送するための中間ローラー12と周面が接触、且つ平行となるようにして配置している。従って、記録紙19が搬送される際、中間ローラー12の回転に伴って中間ローラー12及び塗布ローラー6が回転する。その結果、供給ローラー13によって塗布ローラー6の周面に反応液15が供給され、更に、塗布ローラー6と中間ローラー12とによって挟持された記録紙19の印字面に、満遍なく反応液が塗布ローラー6によって塗布されることとなる。

【0063】

又、図1に示した画像形成装置では、補充タンク22内にフロート14が設けられている。このフロート14は、反応液15より比重の軽い物質であり、反応液15の液面に浮かぶことにより透明部材である残量表示窓21を通して外から反応液15の残量を目視で確認できる。

【0064】

図2は残量表示部を正面から見た図である。残量表示部は、残量表示窓21の長手方向に沿って、残量の程度を表す表示が設けられている。図中、「Full」と表示された位置に、反応液15の液面又はフロート14が達している場合が満杯の状態である。一方、「Add」と表示された位置に、反応液15の液面又はフロート14がある場合は、反応液15が残り少ないと示している。従って、この残量表示窓21を外部から観察すれば、反応液15が徐々に減り、フロート14がAddラインまで下がった時に反応液を補充すればよいことが一目瞭然でわかる。

【0065】

補充タンク22内への反応液15の補充方法としては、例えば、図3に示したように、給紙カセット16を画像形成装置本体から引き出した状態で、注入機具23の先端を切れ目の入ったゴム部材で構成される注入口20に差し込むことにより補充タンク22内に反応液を注入すればよい。

【0066】

上記したような反応液塗布手段によって、反応液15を塗布された記録紙19は、その後、主搬送ローラー7とそれに圧接しているピンチローラー8により所定量送られて記録部へと搬送され、記録ヘッド1からインクを付与される。以上の構成において給紙、印字された記録紙19は、排紙ローラー3とこれに圧接する拍車4とによって排出搬送され、排紙トレイ5上にスタックされる。

【0067】

又、反応液15をローラー等により付与する場合には、特に反応液15の粘度が、インクの粘度よりも高くなるようにすることが好ましい。このようにすれば、少ない反応液15の付与量でインクを効果的に不安定化することができ、且つ記録物の定着性等にもよいため、好ましい。より具体的に説明すると、インクの粘度よりも反応液の粘度が高い方が、反応液中の多価金属イオンがより記録媒体の上方に留まりやすくなり、インクと効果的に反応しやすくなる。

【0068】

これに対しインクにおいては、反応液と反応した後、インク中の色材成分は記録媒体の上方に留まって、インク中の溶剤や水等は速やかに記録媒体中に浸透する、即ち、固液分離が速やかに行われることが好ましいため、粘度は低い方が記録物の定着性等の観点で好ましい。具体的には、インクの粘度を1~15mPa·sとすることが好ましい。インクジェット記録におけるインクの吐出安定性の点でも、上記のようにインクの粘度を調整することが好ましい。

【0069】

一方、インクジェット記録方法で、本発明のセットを構成するインクと反応液の何れもを記録媒体上に付与する場合の、記録媒体上へ付与する順序は、下記に挙げる方法等、様々な記録方法が考えられるが、何れであってもよく、適宜に選択すればよい。

a：反応液を付与した後にインクを印字する。

b：インクを印字した後に反応液を付与する。

c：インクを印字した後に反応液を付与させ更にインクを印字させる。

d：反応液を付与した後にインクを印字させ更に反応液を付与させる。

本発明の目的を鑑みれば、反応液を、インクに先だって記録媒体に記録する工程を少なくとも含むa又はdが好ましい。

【0070】

図4に、インクジェット記録装置の別の一例を示す。図4において、61はワイピング

部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0071】

62は記録ヘッド65の突出出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッシングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によって吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。又、キャップを介して不図示のポンプによって記録ヘッドの各インク、更には、反応液の吐出口の位置しているインク等を吸引して、記録ヘッド本来のインク、或いはインク及び反応液の本来の吐出性能を回復させる回復系ユニットを構成している。

【0072】

65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51は記録媒体を挿入するための給紙部、52は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。

【0073】

これらの構成により記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド65が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド65の吐出口がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッシングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0074】

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0075】

(インク特性；インクジェット吐出特性、記録媒体への浸透性)

本発明にかかるセットは、インクジェット記録用として特に好適である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させ、液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出する記録方法があり、それらの記録方法に本発明にかかるセットは特に好適に適用できる。この場合には、本発明にかかるセットを構成しているインクは、インクジェットヘッドから吐出可能である特性のものとすることが好ましい。インクジェットヘッドからの吐出性という観点からは、インクの特性を、表面張力を 25 mN/m (dyn/cm) 以上、特には、粘度を $1\sim 5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、表面張力を $25\sim 50\text{ mN/m}$ (dyn/cm) とすることが好ましい。更に、本発明にかかる反応液は、紙面等の記録媒体上で、特定のインクのみと反応させる必

要があるため、特定のインクによる記録部とは別の箇所に反応液が滲まないように、反応液の表面張力を、インクジェットヘッドから吐出可能な範囲内で、且つ、反応液によって不安定化させる対象となるインクのそれよりも大きくすることが好ましい。

【0076】

(インクカートリッジ)

図5は、記録ヘッドにインク若しくは反応液を供給する部材、例えば、チューブを介して供給されるインク若しくは反応液を収容したカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用のインク又は反応液を収納した収容部、例えば、袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、袋40中のインク又は反応液をヘッドに供給可能にする。44は廃インク又は廃反応液を受容する吸収体である。収容部40としてはインク又は反応液との接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。このようなカートリッジは、例えば、図6に示したように、インク又は反応液を吐出せしめる記録ヘッド901に着脱可能に構成されてなるとともに、該カートリッジ45を記録ヘッドに装着した状態ではインク又は反応液が記録ヘッド901に供給されるように構成されている。

【実施例】

【0077】

以下、実施例及び比較例を用いて更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準を意味する。

【0078】

<反応液の調製>

以下の成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ0.2μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、反応液1～11を調製した。各反応液に用いたアセチレングリコールエチレンオキサイド付加物(界面活性剤)としては、それぞれアセチレノールE100(商品名、川研ファインケミカル製)を用いた。

【0079】

(反応液1)

| | |
|-------------------------------|-----|
| ・硝酸イットリウム(6水和物) | 7部 |
| ・ポリビニルアルコール(重合度1, 700、鹼化度88%) | 3部 |
| ・1, 2, 6-ヘキサントリオール | 27部 |
| ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 | 12部 |
| ・水 | 残量 |

【0080】

(反応液2)

| | |
|-------------------------------|-----|
| ・硝酸イットリウム(6水和物) | 7部 |
| ・ポリビニルアルコール(重合度1, 700、鹼化度88%) | 3部 |
| ・1, 2, 6-ヘキサントリオール | 27部 |
| ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 | 5部 |
| ・水 | 残量 |

【0081】

(反応液3)

| | |
|-------------------------------|-----|
| ・硝酸イットリウム(6水和物) | 7部 |
| ・ポリビニルアルコール(重合度1, 700、鹼化度88%) | 3部 |
| ・1, 2-ヘキサンジオール | 27部 |

・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物
1部
・水 残量

【0082】

(反応液4)

・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
 ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
 ・1, 2, 6-ヘキサントリオール 15部
 ・1, 2-ヘキサンジオール 12部
 ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部
 ・水 残量

【0083】

(反応液5)

・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
 ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
 ・トリメチロールプロパン 20部
 ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部
 ・水 残量

【0084】

(反応液6)

・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
 ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
 ・1, 2, 6-ヘキサントリオール 27部
 ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部
 ・水 残量

【0085】

(反応液7)

・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
 ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
 ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部
 ・水 残量

【0086】

(反応液8)

・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
 ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
 ・ポリエチレングリコール（分子量200） 50部
 ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 1部
 ・水 残量

【0087】

(反応液9)

- ・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
- ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
- ・1, 2-ヘキサンジオール 5部
- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 17部
- ・水 残量

【0088】

(反応液10)

- ・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
- ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 17部
- ・水 残量

【0089】

(反応液11)

- ・硝酸イットリウム（6水和物） 7部
- ・ポリビニルアルコール（重合度1, 700、鹼化度88%） 3部
- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 3部
- ・水 残量

【0090】

表1に、上記のようにして調製した反応液1～11のK_a値、粘度及びpHを示した。尚、反応液8のK_a値は非常に小さかったため、測定するのが困難であった。各反応液のK_a値は、ブリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S（東洋精機製作所製）を用いて測定した。その際の記録媒体にはキヤノン製P B用紙を用いた。又、各反応液及びインクの粘度及びpHの測定には、粘度計（東機産業製 VISCOTER RE-80 L）と、pH計（堀場製作所製 pH METER F-21）とをそれぞれ用い、25℃環境下で測定した。

【0091】

表1：反応液1～11の物性

| | | Ka値 (mL·m ⁻² ·msec ^{-1/2}) | 粘度 (mPa·s) | pH |
|-------|------|--|---------------|-----|
| 反応液1 | 実施例1 | 2.2 | 58 | 5.1 |
| 反応液2 | 実施例2 | 1.6 | 38 | 4.8 |
| 反応液3 | 実施例3 | 1.5 | 29 | 4.4 |
| 反応液4 | 実施例4 | 1.3 | 30 | 4.4 |
| 反応液5 | 比較例1 | 1.2 | 37 | 4.5 |
| 反応液6 | 比較例2 | 1.1 | 33 | 4.5 |
| 反応液7 | 比較例3 | 3.0 | 12 | 4.3 |
| 反応液8 | 比較例4 | 測定困難 | 156 | 4.3 |
| 反応液9 | 実施例5 | 2.7 | 20 | 5.2 |
| 反応液10 | 比較例5 | 2.1 | 19 | 5.2 |
| 反応液11 | 比較例6 | 3.1 | 15 | 4.6 |

【0092】

<シアンインクの調製>

(顔料分散体C1の調製)

顔料 [C. I. ピグメントブルー15:3 (製品名: ファストゲンブルーFGF、大日本インキ化学株式会社製)] 10部、アニオン系高分子P-1 (スチレンーアクリル酸共重合体、酸価200、重量平均分子量10,000、固形分10%の水溶液、中和剤: 水酸化カリウム) 20部、純水70部を混合し、以下に示す材料をバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけて粗大粒子を除去した後、最終調製物として、固形分が約12%、重量平均粒径が100nmの顔料分散体C1を得た。

【0093】

(インク組成)

上記で得た顔料分散体C1を含む以下の成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ3.0μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧濾過し、液体組成物を調製した。得られたシアンインクのpHは7.4であり、粘度は2.5mPa·sであった。

- ・顔料分散体C1 30%
- ・グリセリン 9%
- ・ジエチレングリコール 6%
- ・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物
(商品名: アセチレノールE100 (川研ファインケミカル製)) 1%
- ・水 54%

【0094】

<セットを用いての画像形成及び評価>

先に調製した各反応液1～11（実施例1～5、比較例1～6）と、上記で調製したシアンインクとからなる各セットを用いて、画像を形成し、得られた各記録物について評価を行った。印字は、反応液を記録媒体上に塗布ローラーにより付与し、その後に、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJS700（キヤノン（株）製）を用いて行った。その際、塗布ローラーによる記録媒体上への各反応液の塗布量が2.4 g/m²になるように、ローラーの速度及びローラーの記録媒体への接触圧を調整した。又、記録媒体としては、キヤノン製PB用紙を使用した。評価項目、評価方法及び基準を以下に示す。そして、得られた評価結果を表2に示した。

【0095】

[塗りムラ]

ベタ印字を行い、得られた記録物を目視により観察し、下記の基準で均一性の評価を行った。

(評価基準)

A A：塗りムラが確認されず、ベタ均一感に優れている。

A：多少塗りムラが確認されるが、ベタの均一感はある。

C：ムラがはっきり目立つ。

【0096】

[耐擦過性]

M Sゴシック体、14ポイントの文字及び2 cm四方のベタ印字をそれぞれ行い、印字部を指で擦り、下記の基準で耐擦過性の評価を行った。

(評価基準)

A：文字部、ベタ部ともに汚れない。

B：文字部は汚れないが、ベタ部の汚れがある。

C：文字部、ベタ部ともに汚れる。

【0097】

表2：評価結果

| | 反応液No. | 塗りムラ | 耐擦過性 |
|------|--------|------|------|
| 実施例1 | 1 | AA | A |
| 実施例2 | 2 | A | A |
| 実施例3 | 3 | A | A |
| 実施例4 | 4 | A | A |
| 実施例5 | 9 | AA | A |
| 比較例1 | 5 | C | A |
| 比較例2 | 6 | C | A |
| 比較例3 | 7 | C | A |
| 比較例4 | 8 | C | C |
| 比較例5 | 10 | C | A |
| 比較例6 | 11 | C | A |

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の活用例として、簡易な構造によるローラーコーティング法によって画像形成に有効な反応液を画像形成に先立って紙面上に均一に特定量で付与でき、これにより、画像濃度が高く、且つ塗りムラやカラーブリードがない高品位のカラー画像であって、しかも記録箇所を擦っても削れることのない優れた画像が得られるインクジェット記録装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】本発明のインクジェット記録装置の一例を示す概略側断面図である。

【図2】図1のインクジェット記録装置に設けられた反応液残量表示部の正断面図である。

【図3】図1のインクジェット記録装置への反応液補充状態を示す概略側断面図である。

【図4】本発明のインクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

【図5】インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

【図6】本発明の一実施態様にかかるインクカートリッジが記録ヘッドに装着された状態を示す概略平面図である。

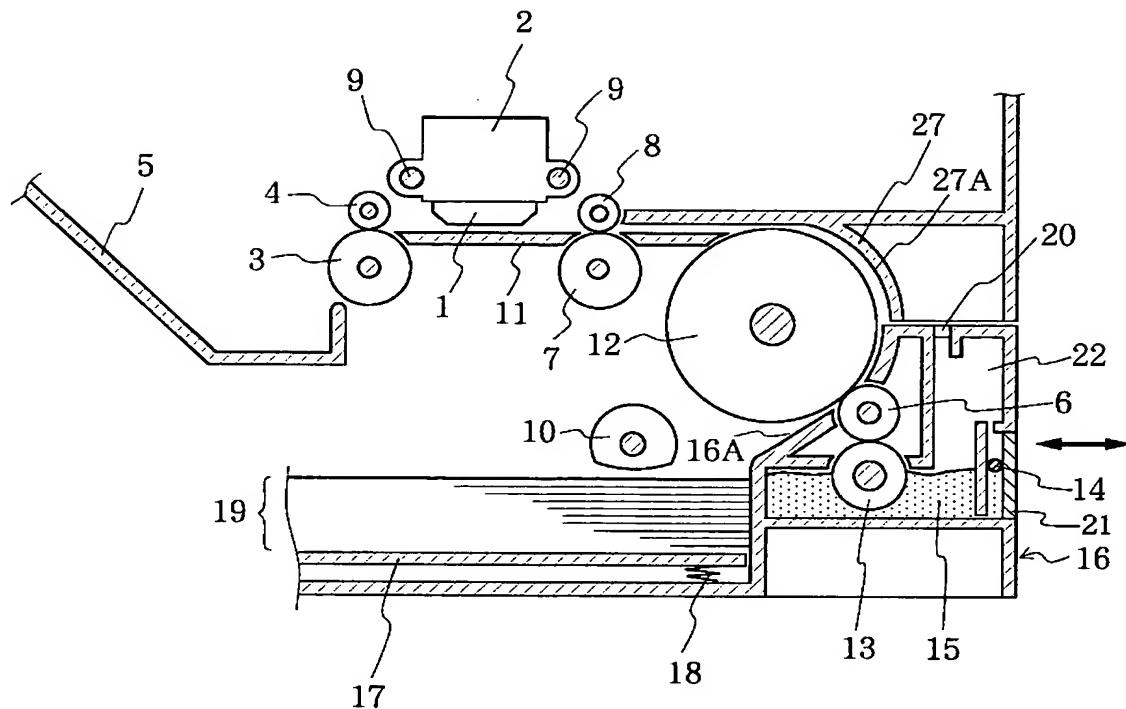
【符号の説明】

【0100】

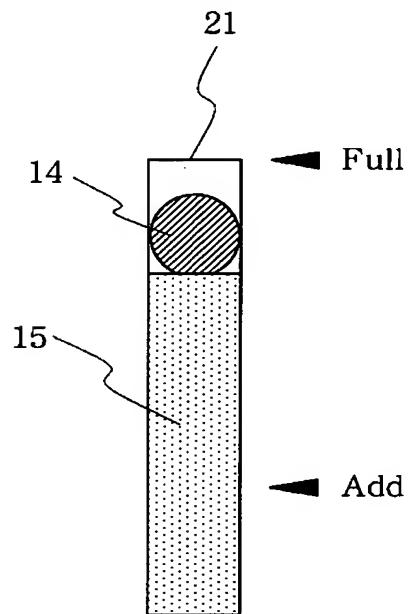
- 1：記録ヘッド
- 2：キャリッジ
- 3：排紙ローラー
- 4：拍車
- 5：排紙トレイ
- 6：塗布ローラー
- 7：主搬送ローラー
- 8：ピンチローラー
- 9：ガイド軸
- 10：給紙ローラー
- 11：プラテン
- 12：中間ローラー
- 13：供給ローラー
- 14：フロート
- 15：反応液
- 16：給紙カセット
- 16A：給紙カセットの搬送面
- 17：給紙トレイ
- 18：スプリング
- 19：記録媒体（記録紙）
- 20：注入口
- 21：残量表示窓
- 22：補充タンク
- 23：注入器具
- 27：ペーパーガイド
- 27A：ペーパーガイドの搬送面
- 40：袋
- 42：栓
- 44：吸収体
- 45：インクカートリッジ
- 51：給紙部

- 52：紙送りローラー
- 53：排紙ローラー
- 61：ブレード
- 62：キヤップ
- 63：インク吸収体
- 64：吐出回復部
- 65：記録ヘッド
- 66：キャリッジ
- 67：ガイド軸
- 68：モーター
- 69：ベルト
- 901：記録ヘッド

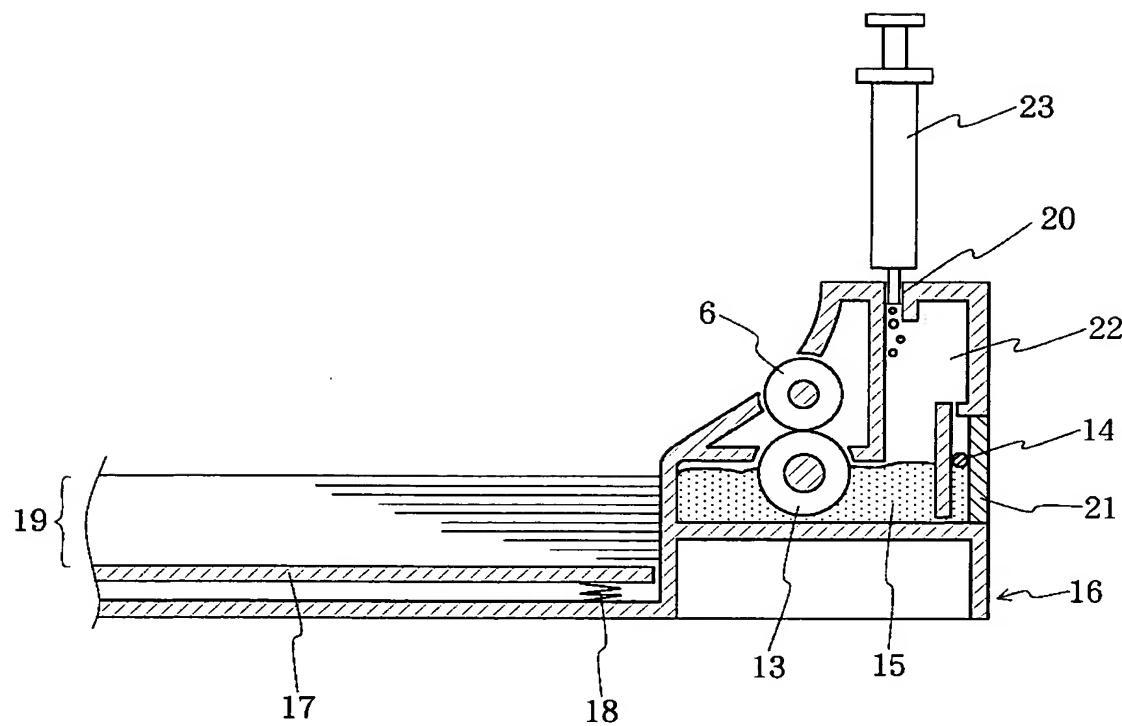
【書類名】図面
【図1】



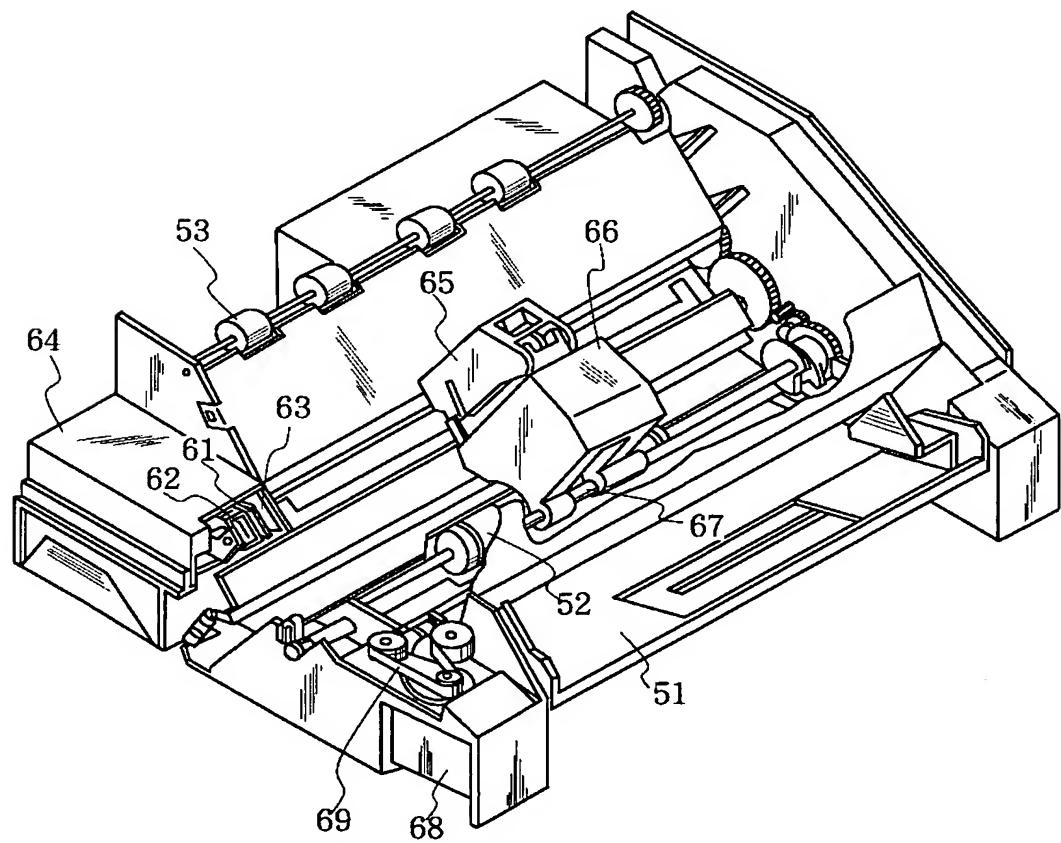
【図2】



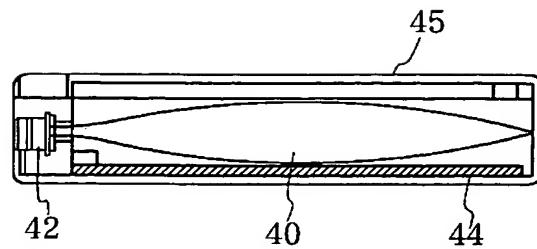
【図3】



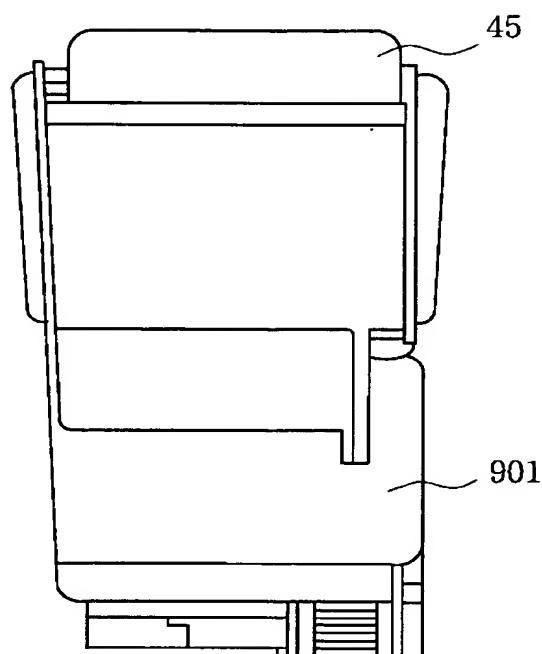
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 装置を複雑化することなくローラーコーティング法により反応液を紙に付与することで、濃度が高く、且つ濃度ムラやカラーブリードがない高品位の画像で、記録箇所を擦っても削れることのない良好な画像が得られる反応液、反応液とインクとのセット、インクジェット記録装置及び画像記録方法の提供。

【解決手段】 色材を溶解又は分散状態で含むインクと共に画像記録に用いられる反応液であって、インクと接触することによってインク中の色材の溶解状態若しくは分散状態を不安定化させる反応液において、少なくとも多価金属とノニオン性高分子とを含み、該反応液のブリストウ法における K_a 値が $1.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以上 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m sec}^{-1/2}$ 以下であり、且つ該反応液の粘度が $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である反応液。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2003-321449 |
| 受付番号 | 50301518564 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成15年 9月18日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------|
| 【識別番号】 | 000001007 |
| 【住所又は居所】 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| 【氏名又は名称】 | キヤノン株式会社 |

【代理人】

| | |
|----------|---|
| 【識別番号】 | 100077698 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区神田佐久間町三丁目30番地 ア コスビル201号室 吉田特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 吉田 勝広 |

【選任した代理人】

| | |
|----------|---|
| 【識別番号】 | 100098707 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区神田佐久間町三丁目30番地 ア コスビル201号室 吉田特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 近藤 利英子 |

特願2003-321449

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社